

окислення. Известно [4], что подсолнечное масло окисляется с достаточно длинными цепями ($\nu = 200 - 400$). В случае окисления масла в присутствии фосфолипидов длина цепей $\nu \approx 0,4$, т.е. меньше на два порядка. А в случае окисления чистых фосфолипидов (в растворителе) процесс окисления перестаёт быть цепным, т.к. $\nu \approx 0,1$.

Таким образом, было доказано, что фосфолипиды являются эффективными ингибиторами процесса окисления масел.

Список литературы: 1. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел: состав, структура, свойства, применение и получение. – М.: Агропромиздат. – 1986. – 430 с. 2. Шаповалова Л.А. Экстракт фосфолипидов – стабилизатор рыбьего жира // Масложировая промышленность. – 2002. – № 1. – С. 30. 3. Денисов Е.Т., Мицкевич В.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск.: Наука, 1975. – 336 с. 4. Котелевська А.А. Юхимчук С.В. Определение скорости иницирования при распаде гидропероксидов подсолнечного масла // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1992.- № 2. – С. 25.

Поступила в редколлегию 12.01.08.

УДК 665.37

І.В. ЛЕВЧУК, В.А. КІЩЕНКО, П.Ф. ПЕТИК, канд. техн. наук

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЦЕСУ ШВИДКОГО АНАЛІЗУ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ МЕТОДОМ ГРХ-ЕЗД З ВИКОРИСТАННЯ ДВОХ КОЛОНОК

Попередня ідентифікація залишкових кількостей пестицидів різних груп та їх кількісне визначення проводяться за допомогою газорідинної хроматографії з селективними детекторами. Всі позитивні результати повинні підтверджуватись якісно і кількісно. Правильність результатів аналізу має бути підтверджено за рахунок альтернативних колонок для газової хроматографії або детекторів. Інструментальний аналіз – основний засіб хіміка-аналітика. Кожне завдання повинне вирішуватись за допомогою найбільш придатного методу, що обирається з одного боку з аналітичних міркувань, а з іншого – з економічної доцільності. Тому хіміку-аналітику потрібні знання і володіння всіма сучасними прийомами інструментального аналізу, що надає можливість вирішувати актуальні та найважливіші завдання аналізу залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів в харчових продуктах та сировині, зокрема в олієжировмісних продуктах.

Мета нашої роботи – застосування сучасних методів інструментального аналізу щодо визначення хлорорганічних пестицидів, які знаходяться як залишкові у оліях, жирах та олієжировмісних продуктах.

Хлорорганічні сполуки надзвичайно токсичні і особливо небезпечні та біологічно активні, вони стійкі в навколишньому середовищі і живих організмах і здатні накопичуватись в харчових ланцюгах. Продукти їх розпаду або трансформації стабільніші, ніж початкові пестициди, тож зберігають високу токсичність. Приклади хлорорганічних пестицидів – сумно відомий ДДТ і хлорпохідні діоксину. Окремі

представники цього класу речовин – сильні отрути, що в десятки тисяч разів токсичніші за ціаністий калій. Хлорорганічні пестициди, які надходять до організму людини з продуктами харчування та іншими шляхами в концентраціях, вище гранично допустимих, викликають захворювання різної хімічної етіології. Слід підкреслити, що проблема оцінки реального ризику в зв'язку з вживанням людиною продуктів харчування, виготовлених за технологіями з використанням пестицидів, не може бути вирішена без адекватних методів та методик, які повинні забезпечити виявлення та достовірне кількісне визначення залишків хлорорганічних пестицидів у оліях, жирах та олієжировмісних продуктах на рівнях гігієнічних нормативів і нижче.

Тому нами для аналізу хлорорганічних пестицидів в харчових продуктах та сировині використаний метод газорідинної хроматографії із застосуванням двох хроматографічних колонок. Проте слід зазначити, що необхідні для позитивної ідентифікації дії проводяться за вибором хіміка-аналітика. Результати аналізів повинні підтверджуватись кількісно і якісно на колонках з нерухомими фазами різної полярності.

Для аналізу хлорорганічних пестицидів використовувалась газохроматографічна система із двома детекторами по захопленню електронів із застосуванням колонок HP-5 і HP-50 + (для підтвердження результату). Селективність колонки HP-5 стосовно даного набору хлорорганічних пестицидів (табл. 1) дозволила спрямувати наші зусилля на оптимізацію температурного режиму для колонки HP-50+. Наявність індивідуальних інжекторів з електронним керуванням газами дозволило здійснювати регулювання швидкостей потоку газу-носія окремо для обох колонок, як для HP-50+, так і для HP-5.

Розділення хлорорганічних пестицидів проводилось з використанням газового хроматографу Agilent 6890 N у комплексі з персональним комп'ютером із програмним забезпеченням HP Chemstation, двома мікроелектронозахоплюючими детекторами, двома інжекторами з розподілом і без розподілу потоку (Split/Splitless), автосамплером на 100 зразків, із синхронним уведенням проб, що дозволило вводити зразки у режимі без розподілу потоку одночасно [1]. Аналіз хлорорганічних пестицидів проводили з використанням колонок HP-5 (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина фази 0,25 мкм (HP кат. № 19091J-413) і HP-50+ (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина фази 0,25 мкм (HP кат. № 19091L-413). В якості калібрувального зразка використовували суміш хлорорганічних пестицидів, що містить 17 компонентів (табл.1), з концентрацією кожного компонента, крім метоксихлору, 25 мкг/дм³, і концентрацією метоксихлору 100 мкг/дм³. Калібрувальний зразок був приготовлений шляхом розведення сертифікованого стандарту виробництва фірми Supelco у гексані особливого ступеня чистоти.

Для досягнення розділення піків пестицидів до рівня базової лінії необхідно було оптимізувати температурний режим для двох колонок (температурний градієнт) і швидкість потоків газу-носія для того, щоб провести розділення критичних пар, таких як: 4,4'ДДЕ, ділдрин, 4,4' ДДД; ендосульфат II, ендосульфат сульфат для колонки HP-5 і ендосульфат II, 4,4'ДДТ; метоксихлор, ендосульфат сульфат для колонки HP-50 + (рис.1, 2).

Перелік хлорорганічних пестицидів, що визначались

№ п/п	Назва
1	α -ГХЦГ
2	β -ГХЦГ
3	γ -ГХЦГ
4	Гептахлор
5	δ -ГХЦГ
6	Алдрин
7	Гептахлорепоксид
8	Ендосульфат І
9	4,4'ДДЕ
10	Ділдрин
11	Ендрин
12	4,4'ДДД
13	Ендосульфат ІІ
14	4,4'ДДТ
15	Ендрин альдегід
16	Ендосульфат сульфат
17	Метоксихлор

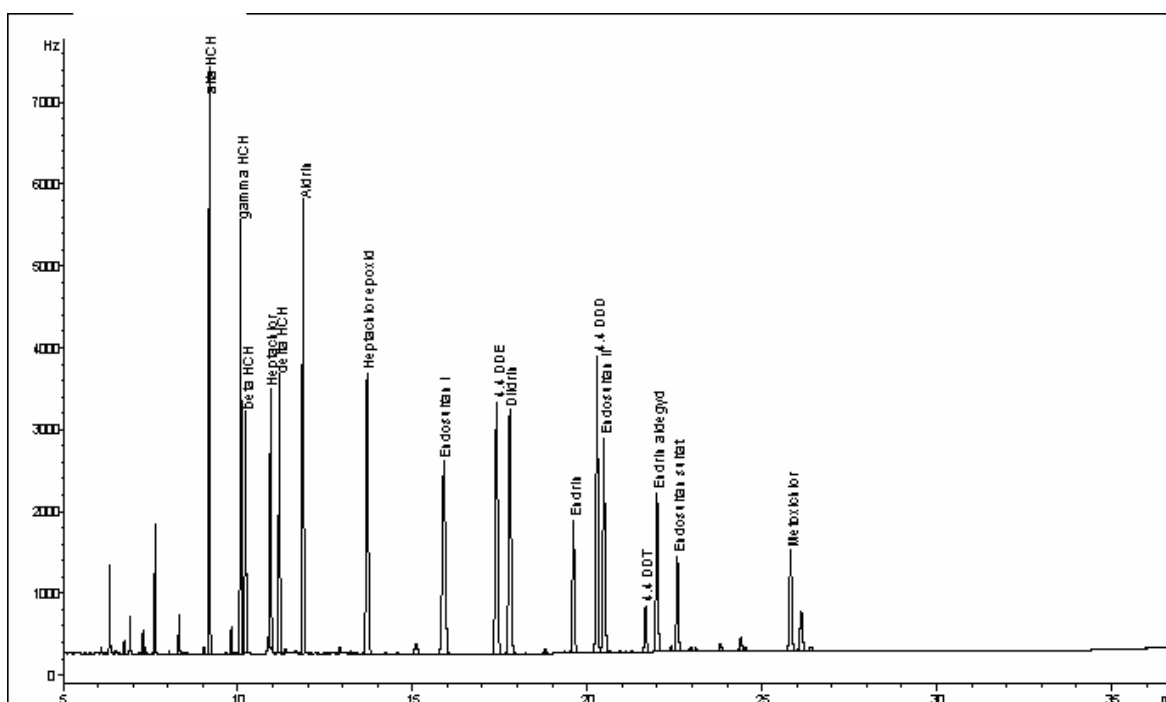


Рис. 1. Хроматограма стандартної суміші пестицидів, отримана з використанням колонки НР-50+ (масова концентрація ХОП-25мкг/дм³ для метоксихлору- 0,1 мкг/дм³).

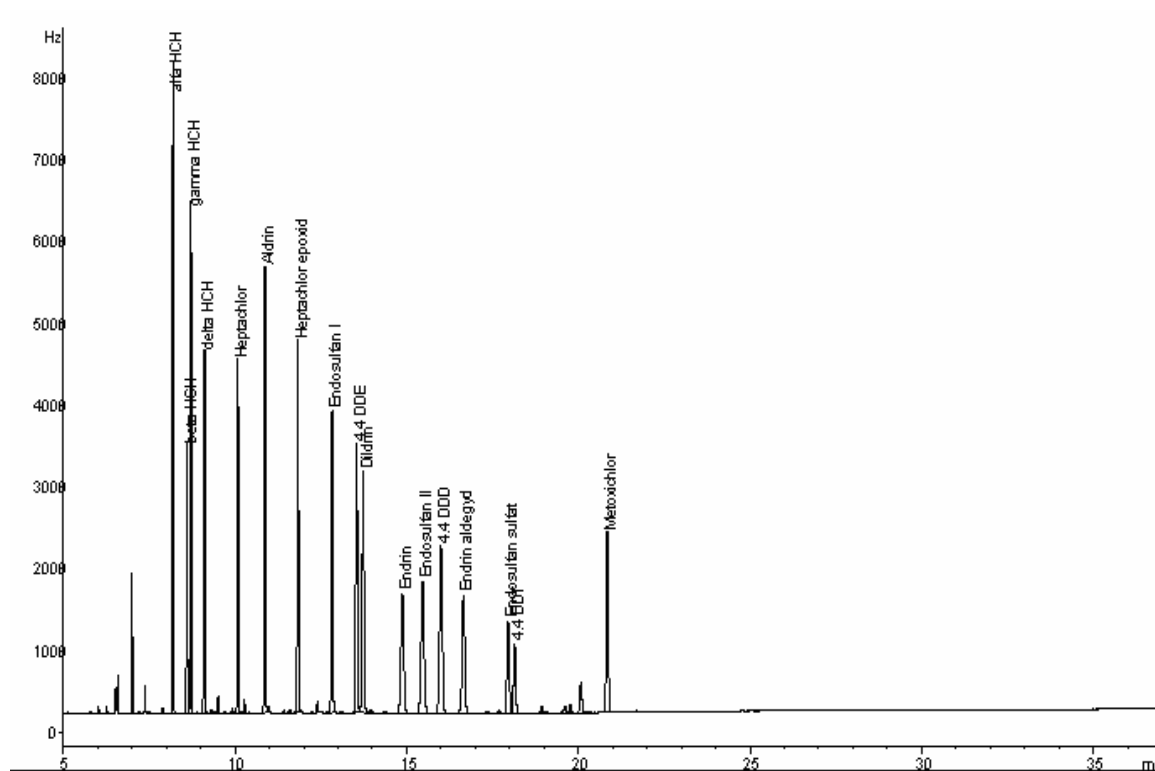


Рис. 2. Хроматограма стандартної суміші пестицидів, отримана з використанням колонки HP-5 (масова концентрація ХОП-25мкг/дм³ для метоксихлору- 0,1 мкг/дм³).

Газохроматографічні параметри, підібрані і оптимізовані для двоколоночного аналізу хлоровмісних пестицидів з використанням двох інжекторів і двох детекторів по захопленню електронів дозволили досягти бажаного розподілу пестицидів. Отримані піки характеризувалися правильною формою, придатною для виконання точних кількісних визначень.

Розрізняють два типи методів підтвердження: кількісний метод, який важливий, коли вміст пестицидів перевищує максимальні кількості, а також якісне підтвердження, якщо залишки виявляються не типовими. Ідентифікацію хлорорганічних пестицидів здійснювали в два прийоми. Спочатку параметри утримування кожного піка хроматограми досліджуваної суміші (зразка) порівнювали із параметрами піків речовин - еталонів (стандартної суміші), хроматограму якої отримували окремо. Як еталони обирали речовини, присутність яких передбачається у складі досліджуваної суміші (рис.1,2, табл.1). За умови рівності параметрів утримування речовини – еталона і досліджуваного компонента робили висновок про можливість ідентичності цих речовин. У разі ідентичності цих речовин за часом утримання еталон вводили у досліджувану суміш. Якщо висота відповідного піка збільшується, а він не розширюється, то природа визначуваного компонента ідентична речовині - еталону. Якщо ж на хроматограмі досліджуваної суміші спостерігається зміна ширини на половині висоти піка або виникає новий пік, то введено еталон іншої природи (рис. 3,4) [3].

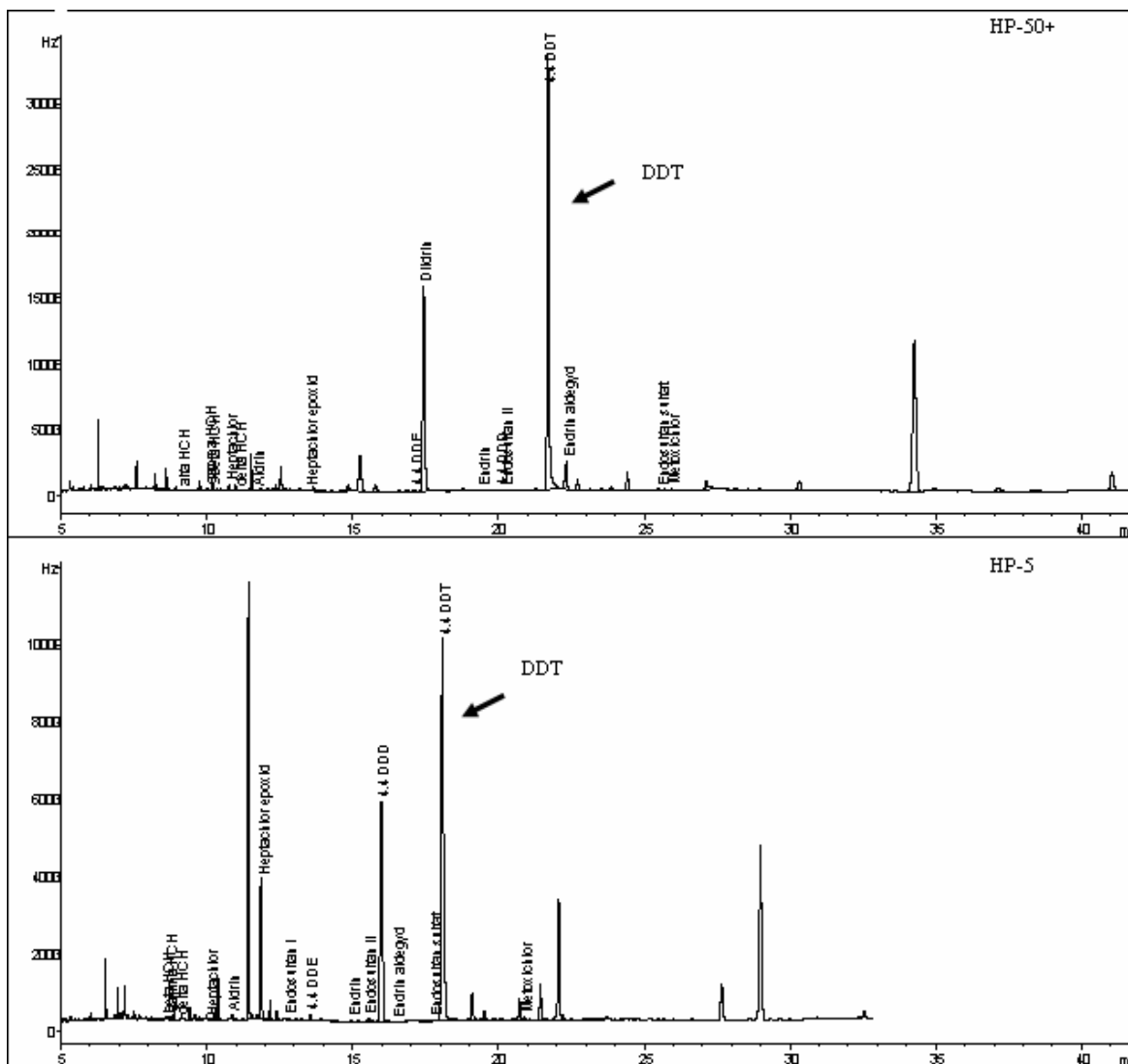


Рис.3 Хроматограми пестицидів, виділених з насіння льону, отримані на двох капілярних колонках

При проведенні досліджень насіння льону на вміст хлорорганічних пестицидів нами використаний метод газорідинної хроматографії із застосуванням двох колонок. В результаті аналізу було виявлено 4,4'ДДТ, але при внесенні у суміш (зразок) еталону 4,4'ДДТ на хроматограмі досліджуваної суміші спостерігалась зміна ширини на половині висоти піка, що доводить наявність введеного еталону іншої природи (рис. 3, 4).

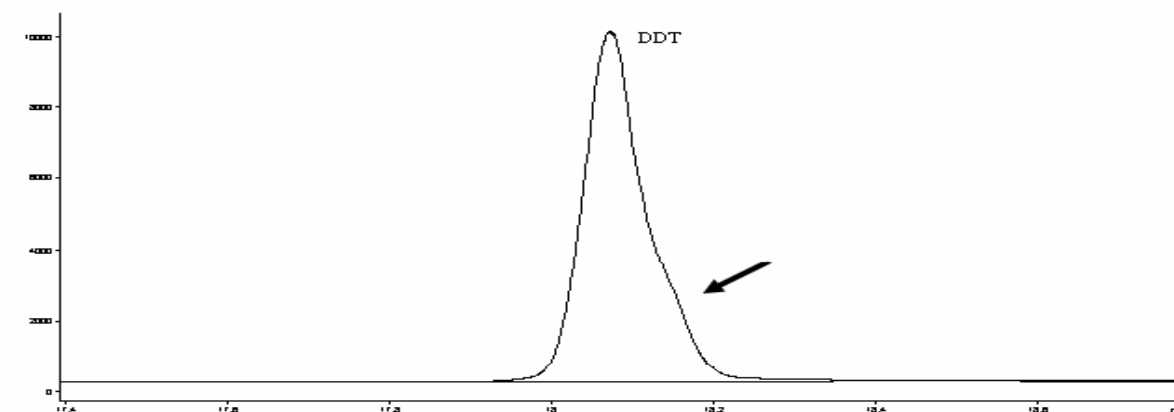


Рис.4 Пік речовини – еталону (4,4'ДДТ), що введена у досліджувану суміш

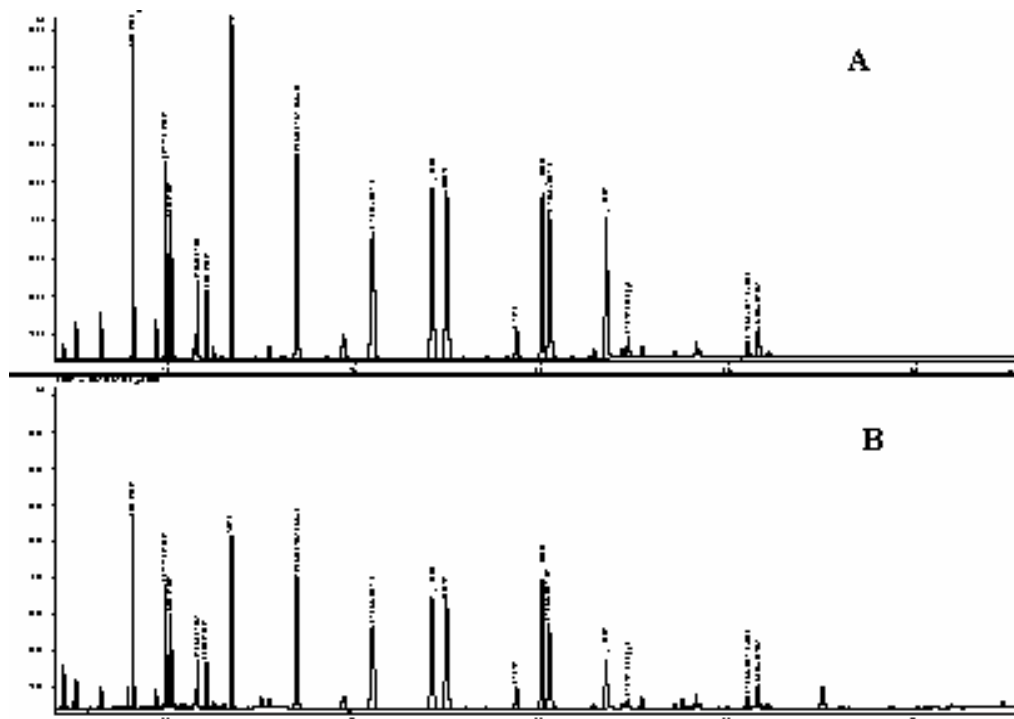


Рис. 5 Хроматограми гексанових екстрактів з олії соняшникової з добавкою еталонної суміші хлорорганічних пестицидів на рівні 0,005 мг/кг, отримані на колонках різної полярності –HP-5 (A) та HP-50+(B)

Тому нами для підтвердження наявності або відсутності досліджуваного компонента у суміші проведено аналіз не на одній колонці, а на двох колонках з різною полярністю нерухомої фази. Для контролю точності проведених вимірювань нами застосовується метод добавок, внутрішнього стандарту, а також контроль по внутрішньо лабораторному зразку та сертифікованому стандартному зразку (рис. 5).

Для кількісних визначень хлорорганічних пестицидів нами використано два методи. По-перше, метод внутрішнього стандарту, який ґрунтується на введенні в досліджувану суміш певної кількості стандартної речовини. Як стандарт в даному випадку обирається речовина, яка близька за фізико-хімічними властивостями до компонентів суміші, але не обов'язково є її компонентом. Пік стандартного компонента має повністю відділятися від піків усіх інших компонентів. Для компонентів суміші та внутрішнього стандарту заздалегідь встановлюють відносний поправковий коефіцієнт.

По-друге, метод зовнішнього стандарту, який в свою чергу ґрунтується на використанні лінійної залежності висоти або площі піка від кількості відповідної речовини у суміші. Спочатку встановлюють цю залежність, використовуючи розчини стандартних речовин із точно відомою концентрацією або вмістом, і виражають її графічно, тобто будують градувальний графік. Для побудови градувального графіка хроматографують не менше п'яти модельних сумішей зі зростаючим вмістом речовини, вводячи в колонку однакові об'єми проби (рис. 1, 2, табл. 1). Знаходять площі відповідних піків і за цими даними будують графік залежності. За градувальним графіком обчислюють масову частку або концентрацію (рис. 6).

Кількісне визначення можливе, якщо середня величина повернення внутрішнього стандарту перебуває у діапазоні від 70% до 110% за умови, що стандартне відносне відхилення дорівнює або менше 20%.

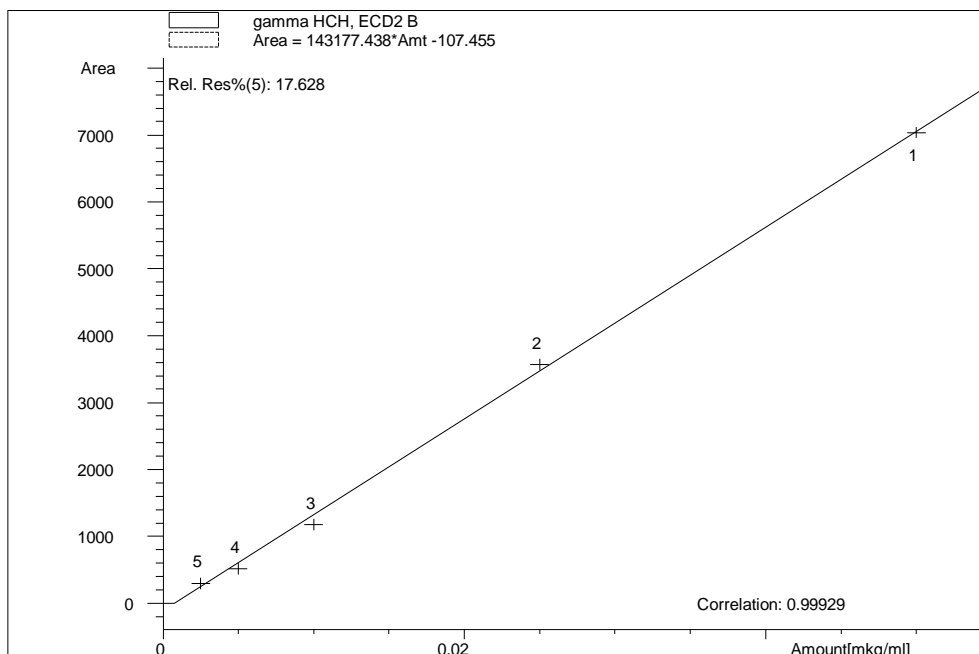


Рис.6 Приклад градуувального графіка для кількісного аналізу пестицидів

Відповідність цій умові слід періодично перевіряти шляхом випробувань проб, що містять в собі добавки відповідних стандартних матеріалів [4].

Існують й інші методи якісної і кількісної ідентифікації. В деяких випадках для підтвердження наявності або відсутності досліджуваного компонента у суміші аналіз проводять на трьох колонках з різною полярністю. Якщо на всіх трьох колонках підтверджується наявність і рівність параметрів утримування компонента, що визначається та речовини-еталона (стандарту), то це досить переконливо засвідчує наявність саме цього компонента у суміші. Але ефективним методом ідентифікації є використання газового хроматографа з мас-селективним детектором, який дає змогу визначати мас-спектри компонентів досліджуваної суміші. Отримані спектри порівнюють з наявними в каталогах (бібліотеках спектрів) і на цій підставі ідентифікують компоненти суміші.

Використання мас-спектрометрії для підтвердження та ідентифікації мають найвищу результативність. При наявності газового хроматомас-спектрометра мас-спектрометрія приймається як основний метод.

Висновки:

Якісна ідентифікація хлорорганічних пестицидів проводиться одночасно за допомогою двох капілярних колонок з використанням метода добавки еталонної суміші.

У результаті виконаних досліджень отримані нові дані щодо газохроматографічних параметрів визначення й оптимізації умов одночасного двохколоночного аналізу хлорорганічних пестицидів із використанням двох інжекторів і двох електронозахоплюючих детекторів.

Впроваджено для кількісної ідентифікації хлорорганічних пестицидів метод внутрішнього стандарту.

Для контролю точності вимірювань хлорорганічних пестицидів впроваджено сертифікований стандартний зразок.

Список літератури: 1. USEPA "Methods for Organic chemical Analysis of Municipal and industrial Wastewater".– 1982 – Method 608. 2. Осейко М.І. Технологія рослинних олій – Київ: Варта”, 2006 – С. 190. 3. Лисенко О.М., Набиванець Б.Й. Вступ до хроматографічного аналізу.– Київ:“КОРВІН ПРЕСС”, 2005.– С. 21. 4. ДСТУ EN 12393:2003. Частина 1-3. Продукти харчові нежирові й жирові. Визначення вмісту залишків пестицидів газохроматографічним методом.

Поступила до редколегії 12.01.08

УДК 665.112

В.К ТИМЧЕНКО, канд. техн. наук, **Ю.С. ЯЗЫКОВА**, **И.М. ЯКОВЛЕВА**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ТВЕРДЫХ МАРГАРИНОВ

В статті наведені фізико-хімічні та фізико-механічні показники зразків вітчизняних твердих маргаринів (всього 10 зразків). Отримані статистичні дані можуть бути використані для формування нових показників безпеки маргаринів (вміст транс-ізомерів). Отримані первинні уявлення характеру кристалізації різних зразків маргаринів.

Исследованиями установлено, что лучше усваиваются организмом те жиры, которые находятся в состоянии тонкой эмульсии. На усвояемость также влияют температура плавления жира, его вкус и запах, поэтому используемую для производства маргарина жировую смесь (жировую основу) подбирают таким образом, чтобы температура плавления готового продукта была $31 \pm 34^\circ\text{C}$.

При производстве маргариновой продукции можно получить широкий ассортимент с заранее заданными свойствами. Приближаясь по составу и структуре к сливочному маслу, маргарины превосходят его по содержанию полиненасыщенных кислот. Недостатком рафинированных жиров, используемых для получения маргарина, является отсутствие витаминов и биологически активных веществ (БАР). Однако некоторые виды маргариновой продукции витаминизируют.

Таким образом, совершенствуя производство маргариновой продукции, можно решить проблему направленного и сбалансированного питания людей разного возраста, а также проблему диетического питания, в первую очередь с целью нормализации широко распространенных нарушений липидного обмена (атеросклероз, ишемическая болезнь, ожирение и др.) [1–4].

Во время вступления во Всемирную торговую организацию (ВТО) наиболее актуальными вопросами являются вопросы безопасности и безвредности продукции, которые характеризуются следующими показателями:

- содержание транс-изомеров жирных кислот (ТИЖК);
- содержание генетически модифицированных организмов (ГМО);
- пищевая ценность продукта;
- стойкость к окислению.

Традиционно смесь жиров для твердого маргарина состоит из натуральных и гидрогенизированных растительных масел. Конечно, гидрогенизированные жиры кристаллизуются быстрее, чем негидрогенизированные жиры, придавая готовому маргарину желаемые характеристики. Но в процессе гидрогенизации образуются различные транс-жирные кислоты, а присутствие этих изомеров считается